

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU, Marken u. Lizenzen

To:

24. März 2004

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
Germany

|                                  |
|----------------------------------|
| Date of mailing (day/month/year) |
| 16 March 2004 (16.03.2004)       |

|  |   |
|--|---|
| Applicant's or agent's file reference<br>0000054182                  | <b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>   |
| International application No.<br>PCT/EP2003/014193 ✓                 | International filing date (day/month/year)<br>13 December 2003 (13.12.2003) |
| International publication date (day/month/year)<br>Not yet published | Priority date (day/month/year)<br>19 December 2002 (19.12.2002)             |
| <b>Applicant</b><br><b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al</b>             |   |

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

| Priority date               | Priority application No. | Country or regional Office<br>or PCT receiving Office | Date of receipt<br>of priority document |
|-----------------------------|--------------------------|---|---|
| 19 Dec 2002 (19.12.2002) ✓  | 102 60 028.7 ✓           | DE  | 27 Febr 2004 (27.02.2004)               |
| 11 July 2003 (11.07.2003) ✓ | 103 31 771.6 ✓           | DE  | 27 Febr 2004 (27.02.2004)               |
| 29 Augu 2003 (29.08.2003) ✓ | 103 40 251.9 ✓           | DE  | 27 Febr 2004 (27.02.2004)               |
| 04 Nove 2003 (04.11.2003) ✓ | 103 52 104.6 ✓           | DE  | 27 Febr 2004 (27.02.2004)               |

|   |  |
|---|--|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer<br><br>L. PEREZ REINA |
| Facsimile No. (41-22) 338-7080  | Telephone No. (41-22) 338 9999           |

10/539613

DOCKET NO.: 272978US0PCT

JC17 Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Helge WESSEL, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14193

INTERNATIONAL FILING DATE: December 13, 2003

FOR: REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM HYDROCARBON-CONTAINING GASES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| Germany        | 102 60 028.7          | 19 December 2002      |
| Germany        | 103 31 771.6          | 11 July 2003          |
| Germany        | 103 40 251.9          | 29 August 2003        |
| Germany        | 103 52 104.6          | 04 November 2003      |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14193. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Surinder Sachar*

\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

BUNDE~~RE~~REPUBLIK DEUTSCHLAND

EP03/14193



Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

10/539613

|             |
|-------------|
| RECEIVED    |
| 27.FEB 2004 |
| WIPO PCT    |

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 52 104.6

**Anmeldetag:** 04. November 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

**IPC:** B 01 J, B 01 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Klostermeyer

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man Katalysatoren, ausgenommen Aktivkohlen und Zeolithe, die Kupfer, Silber, Zink, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Gemische enthalten, bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.
2. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kupferhaltige Katalysatoren einsetzt.
3. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man molybdähnliche Katalysatoren einsetzt.
4. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man kupfer- und molybdähnliche Katalysatoren gemeinsam einsetzt.
5. Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von 0 bis 80°C und einem Druck von 0,8 bis 4,5 bar arbeitet.
6. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff.
7. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5 zur Erzeugung von schwefelfreien kohlenwasserstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle.
8. Katalysatoren, die 1 bis 99,8 Gew.-% Kupfer, Silber, Zink, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Gemische und 0,2 bis 99 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, enthalten.
9. Katalysatoren nach Anspruch 8 für die Anwendung in einem Brennstoffzellensystem.

- 10. Verwendung der Katalysatoren nach Anspruch 8 zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen.**

Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen an Katalysatoren, ausgenommen Aktivkohlen und Zeolithen, die Kupfer, Silber, Zink, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Gemische enthalten.

10

Kohlenwasserstoffhaltige Gase - wie z.B. Erdgas - enthalten in der Regel Schwefelverbindungen oder müssen aus Sicherheitsgründen mit übelriechenden Schwefelverbindungen versetzt werden. Großtechnisch wird Erdgas z.B. hydrierend entschwefelt. Dies ist jedoch nicht für jede Anwendung möglich bzw. sinnvoll.

15

Der für den Betrieb von Brennstoffzellen notwendige Wasserstoff wird meist aus Erdgas gewonnen. Erdgas hat den Vorteil der großen Verfügbarkeit, da zumindest in den hoch industrialisierten Ländern ein engmaschiges Erdgasnetz vorhanden ist. Zudem besitzt Erdgas ein hohes Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis und ermöglicht

20

somit die Herstellung eines wasserstoffreichen Reformergases. Der Begriff Erdgas umschreibt eine Vielzahl möglicher Gaszusammensetzungen, die in Abhängigkeit vom Fundort stark streuen können. Erdgas kann fast ausschließlich aus Methan ( $\text{CH}_4$ ) bestehen, kann in anderen Fällen jedoch auch beachtliche Anteile höherer Kohlen-

25

wasserstoff enthalten. Unter dem Begriff „höhere Kohlenwasserstoffe“ werden dabei alle Kohlenwasserstoffe ab Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) verstanden, unabhängig davon, ob es sich um gesättigte, ungesättigte oder gar zyklische Kohlenwasserstoffe handelt. Typischerweise nehmen die Anteile der höheren Kohlenwasserstoffe im Erdgas mit zunehmendem Molekulargewicht und Dampfdruck ab. So findet man Ethan und Propan typischerweise im Prozentbereich, während von Kohlenwasserstoffen mit mehr als zehn

30

Kohlenstoffen meist nur wenige ppm im Erdgas vorhanden sind. Unter den höheren Kohlenwasserstoffen befinden sich auch zyklische Verbindungen, wie z.B. das krebs-erregende Benzol, Toluol und Xyrole. Jeder dieser Verbindungen kann in Konzentrationen von > 100 ppm im Erdgas vorhanden sein.

35

Zusätzlich zu den höheren Kohlenwasserstoffen im Erdgas kommen noch weitere Verunreinigungen, die Heteroatome enthalten. In diesem Zusammenhang sind insbesondere schwefelhaltige Verbindungen zu nennen, die in geringen Konzentrationen im Erdgas vorkommen. Beispiele hierfür sind Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Kohlenstoff-oxisulfid ( $\text{COS}$ ) und Dischwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ).

40

Methan bzw. Erdgas an sich sind geruchslose Gase, die nicht toxisch sind, jedoch in Verbindung mit Luft zu zündfähigen Gemischen führen können. Um einen Austritt von Erdgas sofort detektieren zu können, wird Erdgas mit übel riechenden Stoffen in geringer Konzentration versetzt, die als so genannte Odorierungsmittel den für Erdgas

5 charakteristischen Geruch verursachen. Die Odorierung von Erdgas ist in den meisten Ländern – zusammen mit den einzusetzenden Odorierungsmittel - gesetzlich vorgeschrieben. In einigen Ländern, wie z.B. den Vereinigten Staaten von Amerika, werden Mercaptane wie tert-Butylmercaptan oder Ethylmercaptan als Odorierungsmittel eingesetzt, während in den Mitgliedsstaaten der Europäischen Union meist zyklische

10 Schwefelverbindungen wie Tetrahydrothiophen eingesetzt werden. Zusammen mit den natürlich in Erdgas vorkommenden Schwefelverbindungen ergeben sich somit eine Vielzahl unterschiedlicher Schwefelverbindungen im Erdgas. Die unterschiedlichen Regelwerke für die Zusammensetzung von Erdgas erlauben meist bis zu 100 ppm

15 Schwefel im Erdgas. Ähnlich ist die Situation bei Flüssiggas (engl. LPG) als Einsatzstoff. Flüssiggas, das als Hauptbestandteile Propan und Butan enthält, muss ebenso wie Erdgas mit schwefelhaltigen Molekülen als Geruchsmarker versetzt werden.

Die Schwefelkomponenten im Erdgas oder im LPG können zu einer starken und irreversiblen Vergiftung der Katalysatoren in der Brennstoffzelle oder im Reformer

20 führen. Aus diesem Grunde müssen die Gase, welche der Brennstoffzelle zugeführt werden, von allen schwefelhaltigen Komponenten gereinigt werden. Brennstoffzellen enthalten aus diesem Grunde immer eine Entschwefelungseinheit für das eingesetzte Erdgas oder LPG. Sollte die Brennstoffzelle mit flüssigen Kohlenwasserstoffen betrieben werden, wie z.B. Heizöl, so ist ebenfalls eine Entschwefelung notwendig.

25 Zu bevorzugen ist eine Verfahrensführung, bei der das kohlenwasserstoffhaltige Gas in geradem Durchgang bei Raumtemperatur durch einen Adsorber gefahren wird, der möglichst alle Schwefelkomponenten vollständig entfernt. Der Adsorber sollte bevorzugt bei Raumtemperatur und bei Normaldruck betreibbar sein. Da der Adsorber zum Betrieb von Erdgasen unterschiedlicher Zusammensetzung geeignet sein soll, ist es zudem wichtig, dass lediglich die schwefelhaltigen Komponenten aus dem Erdgas adsorbiert werden und die Co-Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe auf ein vernachlässigbares Maß unterdrückt wird. Nur unter diesen Voraussetzungen ist es möglich, hohe Adsorptionskapazitäten für schwefelhaltige Verbindungen zu erreichen, was

30 35 ausreichend langen Standzeiten entspricht. Hierdurch kann das häufige Austauschen des Adsorbermediums vermieden werden.

Die Co-Adsorption höherer Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Benzol aus Erdgas kann zudem zur Folge haben, dass gesetzliche Grenzwerte für Benzolgehalte im

40 Adsorber überschritten werden und die Adsorbereinheit somit kennzeichnungspflichtig

wird (krebsfördernd). Derartige, mit Benzol gesättigte Adsorber verursachen zudem z.B. beim Wechsel des Adsorbermediums oder beim Transport des Adsorbers zum Recycling erheblichen Mehraufwand.

- 5 Aus der EP-A-1 121 922 ist die adsorptive Entfernung von schwefelhaltigen, organischen Komponenten wie Sulfiden, Mercaptanen und Thiophenen aus Erdgas mit Hilfe silber-dotierter Zeolithe bei Raumtemperatur bekannt. Nachteilig ist der hohe Silbergehalt.
- 10 Ein weiterer, deutlicher Nachteil der zeolith-basierten Systeme ist die Tatsache, dass Zeolithe in ihrem Poresystem bereitwillig alle im Gasstrom vorkommenden, höheren Kohlenwasserstoffe adsorbieren. Insbesondere zyklische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Benzol werden vollständig adsorbiert und können im Zeolithen bis in den Bereich von einigen Gewichts-% angereichert werden. Die Beispiele aus EP 1 121 977 A2 zeigen zudem die Wirksamkeit der erfundungsgemäßen Katalysatoren für die Adsorption von organischen Schwefelverbindungen nicht jedoch für anorganische Schwefelverbindungen wie H<sub>2</sub>S und COS.
- 15 Aus der US-A-2002/0159939 ist ein zweistufiges Katalysatorbett bestehend aus einem X-Zeolith zur Entfernung von Odorierungsmitteln und anschließend einem Nickel-basierten Katalysator zur Entfernung von schwefelhaltigen Komponenten aus Erdgas für den Betrieb in Brennstoffzellen bekannt. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass COS nicht direkt sondern erst nach vorheriger Hydrolyse zu H<sub>2</sub>S entfernt werden kann.
- 20 Aus BWK 54 (2002) Nr. 9 Seiten 62 bis 68 ist bekannt, dass bislang eine einfache Lösung für die Entfernung sämtlicher Schwefelkomponenten aus Erdgas, die für die Anwendung im Brennstoffzellenbereich störend sind, fehlt.
- 25 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuholen und insbesondere den Einsatz von mit Schwefelverbindungen verunreinigten kohlenwasserstoffhaltigen Gasen für Brennstoffzellen zu ermöglichen.
- 30 Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Katalysatoren, ausgenommen Aktivkohlen und Zeolithe, die Kupfer, Silber, Zink, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Gemische enthalten, bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 10 bar einsetzt.

Das Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

- Das durch Schwefelverbindungen verunreinigte, kohlenwasserstoffhaltige Gas kann  
5 bei einer Temperatur von (-50) bis + 150°C, bevorzugt (-20) bis 80°C, besonders  
bevorzugt 0 bis 80°C, insbesondere 15 bis 40°C, ganz besonders bevorzugt bei  
Raumtemperatur und einem Druck von 0,1 bis 10 bar, bevorzugt 0,5 bis 4,5 bar,  
besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar, insbesondere bei Normaldruck über einen  
oder mehrere erfindungsmäßigen Katalysator geleitet werden.
- 10 Als mit Schwefelverbindungen verunreinigte kohlenwasserstoffhaltige Gase eignen  
sich beispielsweise Erdgas, Stadtgas, Biogas und Flüssiggas (LPG), bevorzugt  
Erdgas und Stadtgas, besonders bevorzugt Erdgas.
- 15 Die verunreinigenden Schwefelverbindungen sind in der Regel COS, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> sowie  
Mercaptane und Disulfide und aus sicherheitstechnischen Gründen kommerziell  
zugesetzte übelriechende Schwefelverbindungen wie Tetrahydrothiophen, Ethyl-  
mercaptan, n-Butylmercaptan, t-Butylmercaptan oder deren Gemische.
- 20 Als erfindungsgemäße Katalysatoren, die auch als Adsorbent wirken können, eignen  
sich solche, die 1 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 85 Gew.-%, besonders bevor-  
zugt 3 bis 75 Gew.-%, insbesondere 5 bis 70 Gew.-% Kupfer, Silber, Zink, Molybdän,  
Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Gemische und 0,2 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 15 bis  
98 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 97 Gew.-%, insbesondere 30 bis 95 Gew.-%
- 25 Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA und IVA des Periodensystems  
der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe sind, wie z.B. die Oxide von  
Magnesium, Calcium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Wolfram,  
Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Magnesium,  
Calcium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Aluminium und Silicium, besonders bevor-  
zugt Magnesium, Calcium, Titan, Zirkon, Aluminium und Silicium enthalten, bevorzugt  
daraus bestehen. Die zuvor genannten Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII,  
III A und IVA des Periodensystems der Elemente können gegebenenfalls als Träger,  
wie beispielsweise Aluminiumoxid, Titandioxid oder Siliciumdioxid, eingesetzt werden.
- 30 Unter den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich kupferhaltige Katalysatoren,  
die 30 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis  
75 Gew.-% Kupferoxid und 0,2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, beson-  
ders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA  
und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe  
40 sind, wie Zink, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Wolfram,

- Eisen, Cobalt, Nickel, Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium, besonders bevorzugt Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Nickel, Aluminium und Silicium enthalten, bevorzugt daraus bestehen. Das Kupfer kann in
- 5 diesen "kupferhaltigen Katalysatoren" in jeder Oxidationsstufe, z.B. in der Oxidationsstufe +1 oder +2 oder elementar (Oxidationsstufe = 0) oder deren Gemische, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 oder elementar oder deren Gemische, besonders bevorzugt in der Oxidationsstufe +2, eingesetzt werden.
- 10 Unter den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich molybdähnliche Katalysatoren, die 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% Molybdänoxid und 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 97 Gew.-% Oxide aus der Gruppe IIB, IIIB, IVB, VIB, VIII, IIIA und IVA des Periodensystems der Elemente, die mindestens bis 250°C Feststoffe
- 15 sind, wie z.B. die Oxide von Magnesium, Calcium, Zink, Scandium, Yttrium, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel, Bor, Aluminium, Gallium, Silicium, Germanium und Zinn, bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink, Lanthan, Titan, Zirkon, Chrom, Eisen, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium, besonders bevorzugt Magnesium, Calcium, Zink, Titan, Zirkon, Cobalt, Nickel, Aluminium und Silicium
- 20 enthalten, bevorzugt daraus bestehen. Das Molybdän kann in diesen "molybdähnlichen Katalysatoren" in jeder Oxidationsstufe, z.B. in der Oxidationsstufe +1 bis +6 oder elementar (Oxidationsstufe = 0) oder deren Gemische, bevorzugt in der Oxidationsstufe +2 oder +6 oder deren Gemische, eingesetzt werden.
- 25 Eine bevorzugte Ausführungsform sind kupfer- und molybdähnliche Katalysatoren. Die kupfer- und molybdähnlichen Katalysatoren können getrennt in beliebiger Reihenfolge oder gemischt, bevorzugt homogen gemischt oder besonders bevorzugt in der Reihenfolge kupferhaltiger vor molybdähnlicher Katalysator geschaltet, eingesetzt werden. Mischungen sind in der Regel die einfachste Variante der Erfindung und können bevorzugt im Kleineinsatz Verwendung finden (z.B. bei kleinen Brennstoffzellen). In allen anderen Fällen ist in der Regel die Trennung der Katalysatoren in der Reihenfolge kupferhaltiger vor molybdähnlicher Katalysator vorteilhaft. Weitere Katalysatoren, wie sie beispielsweise aus der EP-A-1 121 977 bekannt sind, können nachgeschaltet werden.
- 30
- 35 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden, wie beispielsweise durch Fällung, Tränkung, Mischen, Verkneten, Sintern, Sprühen, Sprührocknen, Ionenaustausch oder stromlose Abscheidung, bevorzugt durch Fällung, Tränkung, Mischen, Sintern oder Sprührocknen, besonders bevorzugt durch Fällung oder Tränkung, insbesonders durch Tränkung.
- 40

Die durch Fällung in der Regel erhaltenen Pulver erfindungsgemäßer Katalysatoren können nach der Fällung und die durch Tränkung hergestellten erfindungsgemäßen Katalysatoren können vor oder nach der Tränkung, ggf. mit Porenbildnern, wie

- 5 Cellulose, Glycerin, Harnstoff, Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, Melamin, Kohlefasern oder deren Gemische, versetzt und mit üblichen Hilfsmitteln, wie Bindemitteln, beispielsweise Ameisensäure, Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polykieselsäure oder deren Gemische und ggf. Schmiermitteln wie Graphit, Stearinsäure, Molybdänsulfid oder deren Gemische tabletiiert, verstrangt oder in jede beliebige Form gebracht und  
10 ggf. anschließend zu Splitt verarbeitet werden.

Als erfindungsgemäße Katalysatoren eignen sich nicht zeolitische Massen, beispielsweise solche ohne Kanalstruktur; ausgenommen sind auch Aktivkohlen sowie solche, die dotiert sind.

- 15 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können gegebenenfalls vor oder nach der Formgebung bei Temperaturen von 250 bis 750°C, beispielsweise in Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Distickstoffmonoxid oder deren Gemische, oder allgemein in reduzierender Gasatmosphäre, insbesondere bei kupferhaltigen oder  
20 molybdähnlichen Katalysatoren, aktiviert werden.

Im Zusammenhang mit einem Brennstoffzellensystem kann das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel vorgeschaltet werden, d.h. das nach der erfindungsgemäßen Reinigung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases, dieses zur Gewinnung von Wasserstoff verwendet werden kann, das die Brennstoffzelle speist. Dabei eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für alle bekannten Typen von Brennstoffzellen wie PEM-Brennstoffzellen, Phosphorsäuren Brennstoffzellen (PAFC), MCFC-Brennstoffzellen (Schmelzcarbonat) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).

- 25 30 Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle kann es vorteilhaft sein, den verbrauchten Katalysator nicht direkt im System zu regenerieren, sondern auszutauschen und nach dem Ausbau gesondert zu regenerieren. Dies gilt insbesondere für Brennstoffzellen mit geringer Leistung.  
35 Bei Brennstoffzellen größerer Leistungseinheiten kann es hingegen sinnvoll sein, den Katalysator zu regenerieren bzw. zumindest teilweise zu regenerieren. Hierzu können die bekannten Verfahren wie z.B. thermische Desorption bei Temperaturen >200°C oder Regeneration mittels Reduktion/Reoxidation des Katalysators ebenfalls bei höheren Temperaturen angewandt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich stationäre und instationäre Anwendungen. Bevorzugt für die Anwendung im stationären Bereich sind beispielsweise bei Brennstoffzellensysteme für die simultane Erzeugung von Strom und Wärme (wie Blockheizkraftwerke), bevorzugt bei der Hausenergieversorgung. Bevorzugt

- 5 für die Anwendung im instationären Bereich kann das Verfahren zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen für Brennstoffzellen in Personenkraftwagen (PKW), Lastkraftwagen (LKW), Bussen oder Lokomotiven, bevorzugt Personenkraftwagen und Lastkraftwagen, besonders bevorzugt Personenkraftwagen eingesetzt werden. Es ist dabei gleichgültig, ob die Brennstoffzellen lediglich zur Bordstromerzeugung oder  
10 für den Antrieb eingesetzt werden.

#### Beispiele

##### Herstellung der Katalysatoren

15

###### Katalysator 1

Zusammensetzung: 52,5 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 420 g Kupfer-(II)oxid, einer  
20 salpetersauren Lösung von 240 g Zinkoxid und einer salpetersauren Lösung von 140 g Aluminiumnitrat-nonahydrat wurde mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser in eine auf 50°C gehaltene Wasservorlage bei einem pH-Wert von ca. 6 gefällt und 3 h nachgerührt. Die Fällung wurde abgetrennt, mit Wasser Natrium- und Nitrationen ausgewaschen, bei 120°C getrocknet und 1 h bei  
25 400°C calciniert. Man erhielt 272 g des Mischoxides, das unter Zusatz von 1 Gew.-% Grafit zu Tabletten mit 20 mm verdichtet, mechanisch durch ein Sieb < 1,6 mm gedrückt, erneut mit 2 Gew.-% Grafit versetzt und zu Tabletten der Dimension 5 x 3 mm (Durchmesser x Höhe) verpresst wurde. Die Seitendruckfestigkeit der  
30 Tabletten betrug 66 N.

30

###### Katalysator 2

Zusammensetzung: 40 Gew.-% CuO; 40 Gew.-% ZnO und 20 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Analog Katalysator 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 120 g  
35 Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 120 g Zinkoxid und 60g dispergiertem Aluminiumoxid (Pural® SFC der Firma SASOL) mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser bei einem pH-Wert von ca. 6,5 gefällt und aufgearbeitet. Die Calcinierung erfolgte 2 h bei 300°C. Man erhielt 235 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 71 N  
40 verarbeitet wurde.

**Katalysator 3**

Zusammensetzung: 73,9 Gew.-% CuO; 21,1 Gew.-% ZnO und 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>

- 5 Analog Katalysator 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 370 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 105,5 g Zinkoxid und einer salpetersauren Lösung von 25 g Zirkoncarbonat mit einer Lösung von 474 g Natriumcarbonat in 2 Liter demineralisiertem Wasser bei einer Fälltemperatur von 70°C und einem pH-Wert von ca. 6,5 gefällt und aufgearbeitet. Die Calcinierung erfolgte 4 h bei 300°C. Man erhielt 540 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seiten-
- 10 druckfestigkeit von 66 N verarbeitet wurde.

**Katalysator 4**

Zusammensetzung: 50 Gew.-% CuO; 30 Gew.-% ZnO und 17,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>

- 15 Analog Katalysator 1 wurde eine Mischung aus einer salpetersauren Lösung von 150 g Kupfer(II)oxid, einer salpetersauren Lösung von 90 g Zinkoxid, einer salpetersauren Lösung von 386,3 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat und einer salpetersauren Lösung von 7,5 g Zirconcarbonat, die mit Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von ca. 2,5 eingestellt wurde, mit einer Mischung aus 2 molarer Natronlauge und 0,3 molarer Natriumcarbonatlösung bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von ca. 8 gefällt, 2 h auf 50°C gehalten und aufgearbeitet. Die Calcinierung erfolgte 4 h bei 600°C. Man erhielt 300 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 101 N verarbeitet wurde.

**Katalysator 5**

Zusammensetzung: 60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO, 17,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>

- 30 Dieser Katalysator wurde analog Katalysator 4 hergestellt. Die Druckfestigkeit der Tabletten betrug 100 N.

**Katalysator 6**

- 35 Zusammensetzung: 67 Gew.-% CuO, 26,4 Gew.-% ZnO und 6,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Eine Lösung von 320 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6 H<sub>2</sub>O und 336,4 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O in 600 ml Wasser und 2000 ml einer 20 gew.-%ige Sodalösung wurden so zusammengeführt, dass die Fällung unter Rühren bei einer Temperatur von 50°C und einem pH-Wert von 6,7 bis

6,9 erfolgte, 30 Minuten nachgerührt, filtriert, anschließend Natrium- und Nitrat-frei gewaschen, 12 h bei 120°C getrocknet und 2 h bei 350°C calciniert.

- Das zuvor erhaltene calcinierte ZnAl-Mischoxid wurde in einer salpetersauren Lösung von Kupfernitrat und Zinknitrat so gelöst, dass man ein Gesamt-Atomverhältnis von Cu:Zn:Al = 65:25:10 erhielt und mit 2000 ml einer 20 gew.-%ige Sodalösung analog der oben beschriebenen Fällprozedur bei 70°C und einem pH-Wert von ca. 6,8 vereinigt, 60 Minuten nachgerührt, filtriert, anschließend Natrium- und Nitratfrei gewaschen, 16 h bei 120°C getrocknet und 4 h bei 300°C calciniert.
- Man erhielt 320 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Druckfestigkeit von 80 N verarbeitet wurde. Die BET-Oberfläche betrug 85 m<sup>2</sup>/g und das Porenvolumen betrug 0,29 ml/g (Hg-Porosimetrie).
- Katalysator 7**  
Zusammensetzung: 65 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO; 6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 3 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 2 mit einer salpetersauren Lösung von 215 g CuO, 66 g ZnO, 145 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 20 g ZrO<sub>2</sub> und 10 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C gefällt. Man erhielt 330 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 80 N verarbeitet wurde. Die BET-Oberfläche betrug 109 m<sup>2</sup>/g.
- Katalysator 8**  
Zusammensetzung: 60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO; 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 5 Gew.-% MgO
- Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 2 mit einer salpetersauren Lösung von 231 g CuO, 77 g ZnO, 290 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 19,2 g ZrO<sub>2</sub> und 19,5 g MgO, jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C gefällt. Man erhielt 350 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 90 N verarbeitet wurde. Die BET-Oberfläche betrug 96 m<sup>2</sup>/g.
- Katalysator 9**  
Zusammensetzung: 60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO; 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 5 Gew.-% NiO
- Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 2 mit einer salpetersauren Lösung von 264 g CuO, 88 g ZnO, 323 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 22 g ZrO<sub>2</sub> und 22 g NiO, jedoch wurde

bei einer Temperatur von 70°C gefällt. Man erhielt 400 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 80 N verarbeitet wurde. Die BET-Oberfläche betrug 114 m<sup>2</sup>/g.

5      **Katalysator 10**

Zusammensetzung: 60 Gew.-% CuO; 20 Gew.-% ZnO; 10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> und 5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 2 mit einer salpetersauren Lösung von  
10     200 g CuO, 66 g ZnO, 241 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9 H<sub>2</sub>O, 16,5 g ZrO<sub>2</sub> und 16,5 g SiO<sub>2</sub> (kolloidal; Ludox™; 50 Gew.-% in Wasser), jedoch wurde bei einer Temperatur von 70°C gefällt. Man erhielt 300 g des Mischoxides, das analog Katalysator 1 zu Tabletten mit einer Seitendruckfestigkeit von 90 N verarbeitet wurde. Die BET-Oberfläche betrug 125 m<sup>2</sup>/g.

15     **Katalysator 11**

Tränkkatalysators der Zusammensetzung: 14,6 Gew.-% CuO, 7,4 Gew.-% ZnO und 78 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1,77 kg Aluminiumoxid-Stränge mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Wasseraufnahme von 0,557 ml/g wurden aus überstehender wässriger Lösung aus 343 g Kupfernitrat/Liter und 156 g Zinknitrat/Liter getränkt, bei 120°C getrocknet und 3 h bei 520°C calciniert. Der Tränkvorgang inklusive Trocknung und Calcinierung wurde wiederholt. Man erhielt 2100 g des Tränkkatalystors mit einem Litergewicht von 844 g/Liter, einer Wasseraufnahme von 0,44 ml/g und einer Schnithärte von 266 N.

25     **Katalysator 12**

Tränkkatalysators der Zusammensetzung: 71,15 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 7,5 Gew.-% CuO und 3,35 Gew.-% BaO

30     294 g Aluminiumoxid-Stänge in Form von 3 mm Triloben wurden vorgelegt, mit 89 g Ammoniumheptamolybdat in 224 ml Wasser (81 gew.-%ig) getränkt, bei 120°C getrocknet und anschließend bei 370°C 75 Minuten und 400°C 135 Minuten calciniert. Danach wurde mit 155 ml einer 19 gew.-%igen Kupfernitratlösung getränkt und anschließend wie zuvor getrocknet und calciniert. Zuletzt wurde mit 260 ml einer 230 g  
35     enthaltenden Bariumnitratlösung getränkt und anschließend erneut wie zuvor getrocknet und calciniert. Man erhielt 405 g des Tränkkatalystors mit einem Rüttelgewicht von 750 g/Liter, einer Wasseraufnahme von 0,5 ml/g und einer Schnithärte von 9,5 N.

### Anwendungsbeispiele der Katalysatoren

- Ein beheizbarer Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 10 mm wurde jeweils mit 10 g einer der zuvor beschriebenen Katalysatoren in Splittform (1 bis 2 mm) befüllt und
- 5 im geraden Durchgang betrieben. Das Austrittsgas wurde einem Gaschromatographen zugeführt. Für den Nachweis von organische Kohlenstoffverbindungen durch einen Flamm-Ionisations-Detektor und zur selektiven Schwefel-Detektion durch einen Flamm-Photometrischen-Detektor.
- 10 Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der Schwefelkomponente, wurde der Katalysator ausgebaut und mittels Standard-Verfahren (z.B. nach Ehrenberger; "Quantitative Organische Elementaranalyse", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite 242 ff.) der Gehalt an Schwefel bestimmt.

15 Anwendungsbeispiel 1

- Die Katalysatoren 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 1.000 ppm COS enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug  $1000 \text{ h}^{-1}$ , die Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$ . Der Versuch wurde abgebrochen,
- 20 sobald im Austrittsgas die Menge an COS 1 ppm überschritt.

In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebauten Katalysatoren zusammengefasst.

25 Anwendungsbeispiel 2

- Die Katalysatoren 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 1000 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug  $1000 \text{ h}^{-1}$ , die Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$ . Der Versuch wurde abgebrochen,
- 30 sobald im Austrittsgas die Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  1 ppm überschritt.

In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebauten Katalysatoren zusammengefasst.

35 Anwendungsbeispiel 3

Die Katalysatoren 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 500 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  und 500 ppm COS enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug  $1000 \text{ h}^{-1}$ , die Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$ . Der Versuch wurde

abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an H<sub>2</sub>S und COS zusammen 1 ppm überschritt.

- In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebauten Katalysatoren zusammengefasst.

#### Anwendungsbeispiel 4

- Die Katalysatoren 1 bis 15 wurden einem Gasstrom, bestehend aus 60 Vol.-% Methan und 40 % Propan, ausgesetzt, der 500 ppm H<sub>2</sub>S und 500 ppm COS und zusätzlich 2.000 ppm Toluol enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an H<sub>2</sub>S und COS zusammen 1 ppm überschritt.

- In Tabelle A sind die Ergebnisse des Schwefelgehaltes der daraufhin ausgebauten Katalysatoren zusammengefasst.

- Aus Tabelle A geht hervor, dass COS und H<sub>2</sub>S unabhängig von der Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe weiterhin vollständig am Katalysator adsorbiert wurde. Eine Adsorption der höheren Kohlenwasserstoffe (wie Toluol) am Katalysator wurde nicht beobachtet.

Tabelle A

25

| Katalysator | Schwefelgehalt [Gew.-%] |                       |                       |                       |
|-------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|             | Anwendungs-beispiel 1   | Anwendungs-beispiel 2 | Anwendungs-beispiel 3 | Anwendungs-beispiel 4 |
| 1           | 8,8                     | 8,6                   | 8,8                   | 8,9                   |
| 2           | 7,0                     | 6,7                   | 6,8                   | 6,9                   |
| 3           | 12,3                    | 12,0                  | 12,1                  | 12,0                  |
| 4           | 8,5                     | 8,0                   | 8,1                   | 8,0                   |
| 5           | 9,5                     | 9,2                   | 9,4                   | 9,4                   |
| 6           | 11,2                    | 11,0                  | 11,0                  | 10,9                  |
| 7           | 11,2                    | 11,0                  | 11,2                  | 11,2                  |
| 8           | 10,5                    | 10,2                  | 10,5                  | 10,4                  |
| 9           | 10,4                    | 10,1                  | 10,2                  | 10,3                  |
| 10          | 10,9                    | 10,2                  | 10,1                  | 10,0                  |
| 11          | 2,5                     | 2,1                   | 2,3                   | 2,25                  |
| 12          | 1,1                     | 1,0                   | 0,9                   | 0,9                   |

### Anwendungsbeispiel 5

Vor Versuchsbeginn wurde der Katalysator bei einer Temperaturen von ca. 200°C und

- 5 einem Gasstrom von ca. 1 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff reduziert.

Die so reduzierten Katalysatoren 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 15 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen (THT) enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der

- 10 Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an THT 1 ppm überschritt.

In Tabelle B sind die Ergebnisse der Adsorptionskapazität des Katalysators für THT bis zum Abbruch zusammengefasst.

15

### Anwendungsbeispiel 6

Die Versuche wurden analog Anwendungsbeispiel 5 durchgeführt, jedoch wurden die Katalysatoren vor Versuchsbeginn nicht reduziert.

20

In Tabelle B sind die Ergebnisse der Adsorptionskapazität des Katalysators für THT bis zum Abbruch zusammengefasst.

25

Aus Tabelle B geht hervor, dass die Adsorption geringer als in Anwendungsbeispiel 5 war, in dem die Katalysatoren in reduzierter Form eingesetzt wurden.

### Anwendungsbeispiel 7

30

Zur Untersuchung einer optimierten Adsorberpatrone wird wie folgt vorgegangen: Statt Methan wird Erdgas eingesetzt. Dieses besitzt im Wesentlichen die nachfolgend genannte Zusammensetzung: 84 Vol.-% Methan, 3,5 Vol.-% Ethan, 0,6 Vol.-% Propan, 9,3 Vol.-% Stickstoff, 1,6 Vol.-% Kohlendioxid und in Summe ca. 3.500 ppm höherer Kohlenwasserstoffe (C<sub>3</sub> – C<sub>8</sub>).

35

Dem Erdgas werden folgende Bestandteile zugemischt: 20 ppm COS, 20 ppm H<sub>2</sub>S und 15 ppm THT.

40

Der vorgelegte Katalysator wird jeweils zu 80 % vorreduziert, so dass ca. 80 % des Katalysatorbettes für die Aufnahme von THT optimiert sind, während der Rest für die Adsorption von COS und H<sub>2</sub>S zur Verfügung steht.

Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator liegt erneut bei 1000 l / l<sup>1</sup>h<sup>-1</sup>; die Reaktionstemperatur bei 25°C. Der Versuch wird dann abgebrochen, wenn im Off-Gas nach Reaktor erstmalig THT mit > 1 ppm detektiert wird.

- 5 Über den bis zu diesem Zeitpunkt über den Katalysator geleiteten Gasvolumenstrom wird die Adsorptionskapazität des Katalysators in g THT / Liter Katalysator berechnet. In allen Fällen war zu diesem Zeitpunkt weder COS noch H<sub>2</sub>S im Abgas des Reaktors detektierbar.
- 10 Die Katalysatoren 1 bis 15 wurden einem Methanstrom ausgesetzt, der 1.000 ppm COS enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 1000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald im Austrittsgas die Menge an COS 5 ppm überschritt.
- 15 In Tabelle B sind die Ergebnisse der Adsorptionskapazitäten für schwefelhaltige Komponenten zusammengefasst.

Tabelle B

| Katalysator | THT-Adsorptionskapazität<br>[g THT pro Liter Katalysator] |                    |                    |
|-------------|---|--------------------|--------------------|
|             | Anwendungsbeispiel  | Anwendungsbeispiel | Anwendungsbeispiel |
|             | 5   | 6                  | 7                  |
| 1           | 3,2   | 1,5                | 2,5                |
| 2           | 2,5   | 1,1                | 2,0                |
| 3           | 4,6   | 2,2                | 3,5                |
| 4           | 3,1   | 1,6                | 2,5                |
| 5           | 3,6   | 1,8                | 2,8                |
| 6           | 4,1   | 1,9                | 3,2                |
| 7           | 3,8   | 1,8                | 3,0                |
| 8           | 3,6   | 1,8                | 2,8                |
| 9           | 3,7   | 2,0                | 3,0                |
| 10          | 3,5   | 1,6                | 2,8                |
| 11          | 0,9   | 0,4                | 0,7                |
| 12          | 0,3   | 0,1                | 0,2                |

**Vergleichsbeispiele****Vergleichsbeispiel 1**

- 5 Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Cu-dotierte Aktivkohle (G 32-J® der Firma Süd-Chemie; mit 4,5 Gew.-% Cu; 0,25 ml/g Porenvolumen und 1000 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1-2 mm Splitt untersucht.

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,9 g THT pro Liter Aktivkohle.

10

**Vergleichsbeispiel 2**

Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Aktivkohle (C38/4®, Artikel 2722 der Firma CarboTech, Essen) untersucht.

15

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 6,5 g THT pro Liter Aktivkohle.

**Vergleichsbeispiel 3**

- 20 Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Aktivkohle (Norit® RB4 der Firma Norit; mit 0,13 ml/g Porenvolumen; 1292 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,5 g THT pro Liter Aktivkohle.

25

**Vergleichsbeispiel 4**

Analog Anwendungsbeispiel 6 wurde kommerzielle Aktivkohle (Desorex® K der Firma Lurgi; mit 0,55 ml/g Porenvolumen; 1494 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

30

Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,6 g THT pro Liter Aktivkohle.

**Vergleichsbeispiel 5**

35

Analog Anwendungsbeispiel 1 wurde kommerzielle Cu-dotierte Aktivkohle (G 32-J® der Firma Süd-Chemie; mit 4,5 Gew.-% Cu; 0,25 ml/g Porenvolumen und 1000 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

- 40 Die COS-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 1,1 g COS pro Liter Aktivkohle.

**Vergleichsbeispiel 6**

Analog Anwendungsbeispiel 1 wurde kommerzielle Aktivkohle (Norit® RB4 der

- 5 Firma Norit; mit 0,13 ml/g Porenvolumen; 1292 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

Die COS-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,6 g COS pro Liter Aktivkohle.

**10 Vergleichsbeispiel 7**

Analog Anwendungsbeispiel 1 wurde kommerzielle Aktivkohle (Desorex® K der Firma Lurgi; mit 0,55 ml/g Porenvolumen; 1494 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht.

15 Die COS-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,55 g COS pro Liter Aktivkohle.

**Katalysator 13**

- 20 Zusammensetzung: 1,5 Gew.-% CoO, 7 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 91,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1981 g Aluminiumoxid (Pural® SB der Firma SASOL) und 140 g Ammoniumhepta-molybdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> x 4 H<sub>2</sub>O) wurden trocken gemischt, mit einer Lösung aus 69 ml Ameisensäure (85 %) in 458 ml Wasser und anschließend mit weiteren 500 ml

- 25 Wasser versetzt und geknetet. Die entstandene plastische Masse wurde bei einem Vordruck von 260 bar zu Strängen mit Länge von 3 bis 8 mm und einem Durchmesser von 1,5 mm extrudiert, 7 h bei 120°C getrocknet und anschließend 3 h bei 550°C calciniert. Die erhaltenen Stränge wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 102 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitrat-Lösung in 420 ml Wasser behandelt, erneut 7 h bei 120°C getrocknet und 3 h bei 550°C calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 736 g/Liter, eine Schnithärte von 12,5 N, eine BET-Oberfläche von 250 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,4 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 1,5 Gew.-% CoO, 7 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 91,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**35 Katalysator 14**

- Zusammensetzung: 4,5 Gew.-% CoO, 22 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 73,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 13 wurden 1641 g Aluminiumoxid, 455,1 g Ammoniumhepta-molybdat, 57 ml Ameisensäure (85 %) in 379 ml Wasser und zusätzlich 440 ml Wasser

- 40 umgesetzt, extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen

einer Mischung aus 356 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 121 ml Wasser mit einer Zwei-Phasen-Düse und Stickstoff als Verdüngungsgas auf einem drehenden, auf 160°C beheizten Teller behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 915 g/Liter, eine Schnitthärte von 14,7 N, eine

- 5 BET-Oberfläche von 241 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,7 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 4,5 Gew.-% CoO, 22 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 73,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Katalysator 15

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 4,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und

- 10 77,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 14 wurden 1749 g Silizium-Aluminium-Mischoxid mit einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 5 Gew.-% (SIRAL® 5 der Firma SASOL) und 305,4 g Ammoniumheptamolybdat, 61 ml Ameisensäure (85 %) in 404 ml Wasser und zusätzlich 500 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 171 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 222 g 15,9 gew.-%iger Cobaltnitrat-Lösung in 384 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 770 g/Liter, eine Schnitthärte von 14,8 N, eine BET-Oberfläche von 307 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,2 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 4,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 77,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Katalysator 16

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 4,3 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und

- 25 77,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 14 wurden 1586 g Silizium-Aluminium-Mischoxid mit einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 5 Gew.-% (SIRALOX® 5 der Firma SASOL) und 343,6 g Ammoniumheptamolybdat, 56 ml Ameisensäure (85 %) in 366 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 117 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 234 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 729 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 602 g/Liter, eine Schnitthärte von 3,95 N, eine BET-Oberfläche von 265 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900 °C) von 2,6 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 4,3 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 77,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Katalysator 17

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 14 wurden 1581 g Aluminiumoxid (PURALOX® SCCa 5/150 der Firma SASOL), 353,3 g Ammoniumheptamolybdat, 55 ml Ameisensäure (85 %) in 365 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 200 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen

- 5 einer Mischung aus 233 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 448 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 705 g/Liter, eine Schnithärte von 2,65 N, eine BET-Oberfläche von 167 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10

#### Katalysator 18

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% SiO<sub>2</sub>

- 15 1360 g Siliziumdioxid-Strangträger (der Firma BASF) mit einem Durchmesser von 1,5 mm wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 286 g Ammoniumhepta-molybdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> x 4 H<sub>2</sub>O) in 1075 ml Wasser mit einer Zwei-Phasen-Düse und Stickstoff als Verdüngungsgas in einer auf 160°C beheizten und rotierenden Trommel behandelt, 7 h bei 120°C getrocknet und 3 h bei 550°C calciniert.

- 20 Die erhaltenen Stränge wurden durch Aufsprühen einer Mischung aus 780 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 1106 ml H<sub>2</sub>O behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 530 g/Liter, eine Schnithärte von 7,88 N, eine BET-Oberfläche von 51,1 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,2 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% SiO<sub>2</sub>.
- 25

#### Katalysator 19

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% TiO<sub>2</sub>

- 30 Analog Katalysator 18 wurden 1421 g Titandioxid-Strangträger (FINNTI® S 150 der Firma Kemira) mit einem Durchmesser von 1,5 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 306 g Ammoniumheptamolybdat in 785 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 257 g einer 15,9 Gew.-% Cobaltnitratlösung behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 1142 g/Liter, eine Schnithärte von 5,0 N, eine BET-Oberfläche von 72,7 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,9 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% TiO<sub>2</sub>.
- 35

**Katalysator 20**

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 15,6 Gew.-% CaO und 66,4 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 5 Analog Katalysator 18 wurden 1052 g Calcium-Aluminium-Mischoxid (80 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 20 Gew.-% CaO; 4 mm Stränge) als 1 bis 2 mm Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 217 g Ammoniumheptamolybdat in 763 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; der erhaltene Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 210 g einer 15,9 Gew.-% Cobaltnitratlösung in 279 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert.
- 10 Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 1134 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 142,1 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,0 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 15,6 Gew.-% CaO und 66,4 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 15 **Katalysator 21**  
Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>
- Analog Katalysator 18 wurden 1383 g Zirkondioxidträger (der Firma BASF; Rüttelgewicht 1126 g/l; BET-Oberfläche 79 m<sup>2</sup>/g) als 1 bis 2 mm Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 286 g Ammoniumheptamolybdat in 987 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; der erhaltene Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 282 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 19 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 1134 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 51,2 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,7 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>.

**Katalysator 22**

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 15,7 Gew.-% MgO und 66,3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 30 Analog Katalysator 18 wurden 750 g Magnesium-Aluminium-Mischoxidträger (BASF; Stränge 4 mm; 81,3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 18,7 Gew.-% MgO) als 1 bis 2 mm Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 138 g Ammoniumheptamolybdat in 335 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; der erhaltene Splitt durch Aufsprühen einer Mischung aus 143 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 314 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 752 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 179,2 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 5,5 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 15,7 Gew.-% MgO und 66,3 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 23**

Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 18 wurden 915 g eines 8h bei 975°C calcinierten Aluminiumoxids

- 5 (Firma SASOL) in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 207 g Ammoniumheptamolybdat in 745 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Kugeln durch Aufsprühen einer Mischung aus 191 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 304 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 977 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 109 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 24**

- 15 Zusammensetzung: 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 18 wurden 700 g eines 8 h bei 975°C calcinierten Aluminiumoxids (Firma SASOL) in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 1,8 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 158 g Ammoniumheptamolybdat in 570 ml Wasser

- 20 behandelt, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Kugeln durch Aufsprühen einer Mischung aus 141 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 354 ml Wasser behandelt, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 771 g/Liter, eine BET-Oberfläche von 99 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 3,4 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3 Gew.-% CoO, 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 25 82 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 25**

Zusammensetzung: 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 30 Analog Katalysator 14 wurden 1581 g Aluminiumoxid (PURALOX® SCCa 5/150 der Firma SASOL), 353 g Ammoniumheptamolybdat, 55 ml Ameisensäure (85 %) in 365 ml Wasser und zusätzlich 750 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 200 bar extrudiert, getrocknet, calciniert; die erhaltenen Stränge durch Aufsprühen einer Mischung aus 233 g einer 15,9 gew.-%igen Cobaltnitratlösung in 448 ml Wasser 35 behandelt, getrocknet und calciniert. Die erhaltenen Stränge hatten ein Litergewicht von 705 g/Liter, eine Schnitthärte von 2,65 N, eine BET-Oberfläche von 167 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 2,8 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Herstellweg wird 6 x wiederholt.

7420 g dieser Stränge wurden zu Splitt von 0,3 - 0,7 mm zermahlen, mit 222,6 g Graphit gemischt und zu Tabletten mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Höhe von 2,5 mm verformt. Die Tabletten hatten eine Seitendruckfestigkeit von 40 N, ein Rüttelgewicht von 906 g/l, eine Oberfläche von 236 m<sup>2</sup>/g und einen Glühverlust  
5 (bei 900°C) von 5,8 Gew.-%.

**Katalysator 26**

Zusammensetzung: 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10 Zu 250 kg Aluminiumoxid (Pural® SB der Firma SASOL) wurden mit 150 Liter Wasser, das 5 kg Ameisensäure enthält, gegeben. Nach Bildung einer zähen Paste wurden 90 kg der phosphorsauren Molybdänlösung, hergestellt durch Umsetzung von 600 kg Molybdäntrioxid (Reinheit von 90 %; Pulver) in 200 kg ortho-Phosphorsäure und 1500 Liter Wasser 3 h bei 100°C und 24 h bei 40°C und Filtrieren, 2 h verknetet,  
15 zu 1,7 mm Rundsträngen extrudiert, bei 120 bis 150°C getrocknet und bei 550°C calciniert.

200 kg des so hergestellten Trägers wurden mit einer überstehenden 6 gew.-%igen Kobaltnitratlösung 2 h getränkt, 7 h bei 120°C getrocknet und 3 h bei 450°C calciniert.  
20 Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 610 g/l, eine Schnitthärte von 5,3 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,39 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 27**

25 Zusammensetzung: 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 26. Zusätzlich wurde 2 h bei 500°C nachgetempert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 613 g/l, eine Schnitthärte von 5,1 N, einen Glühverlust (bei 900 °C) von 5,5 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
30

**Katalysator 28**

Zusammensetzung: 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

35 Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 26. Zusätzlich wurde 2 h bei 600°C nachgetempert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 627 g/l, eine Schnitthärte von 5,1 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 4,6 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 29**

Zusammensetzung: 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 26. Zusätzlich wurde 2 h bei 700°C

- 5 nachgetempert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 644 g/l, eine Schnitthärte von 4,3 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 4,2 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 3,3 Gew.-% CoO, 14 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 82,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 30**

- 10 Zusammensetzung: 7,5 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 92,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 14 wurden 1981 g Aluminiumoxid (PURAL® SB der Firma SASOL), 140 g Ammoniumheptamolybdat, 69 ml Ameisensäure (85 %) in 468 ml Wasser und zusätzlich 500 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 260 bar extrudiert, getrocknet und calciniert. Die erhaltenen Stränge hatten ein Litergewicht von 735 g/Liter, eine Schnitthärte von 13,5 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 1,4 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 261 m<sup>2</sup>/g und eine Zusammensetzung von 7,5 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 92,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 20 Katalysator 31

Zusammensetzung: 24 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 76 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 14 wurden 1641 g Aluminiumoxid (PURAL® SB der Firma SASOL), 455,1 g Ammoniumheptamolybdat, 57 ml Ameisensäure (85 %) in 379 ml Wasser und zusätzlich 440 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 240 bar extrudiert, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatten Litergewicht von 856 g/Liter, eine Schnitthärte von 12,2 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 9,35 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von 252 m<sup>2</sup>/g und eine Zusammensetzung von 24 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 76 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Katalysator 32**

Zusammensetzung: 17 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 5,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 77,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analog Katalysator 14 wurden 1749 g Silicium-Aluminium-Mischoxid Mischoxid mit einem SiO<sub>2</sub>-Anteil von 5 Gew.-% (SIRAL® 5 der Firma SASOL), 305,4 g Ammoniumheptamolybdat, 61 ml Ameisensäure (85 %) in 404 ml Wasser und zusätzlich 500 ml Wasser umgesetzt, bei einem Vordruck von 171 bar extrudiert, getrocknet und calciniert. Der erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 720 g/Liter, eine Schnitthärte von 12,6 N, einen Glühverlust (bei 900°C) von 7,8 Gew.-%, eine BET-

Oberfläche von 315 m<sup>2</sup>/g und eine Zusammensetzung von 17 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, 5,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und 77,6 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Katalysator 33

- 5 Zusammensetzung: 16 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 84 Gew.-% SiO<sub>2</sub>

Analog Katalysator 18 wurden 1360 g eines Siliziumdioxid-Strangträger (BASF) mit einem Durchmesser von 1,5 mm durch Aufsprühen einer Mischung aus 286 g Ammoniumheptamolybdat in 1075 ml Wasser behandelt, getrocknet, calciniert. Der 10 erhaltene Katalysator hatte ein Litergewicht von 520 g/Liter, eine Schnitthärte von 7,98 N, eine BET-Oberfläche von 54,1 m<sup>2</sup>/g, einen Glühverlust (bei 900°C) von 6,1 Gew.-% und eine Zusammensetzung von 16 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 84 Gew.-% SiO<sub>2</sub>.

#### Beispiele zur Anwendung der Katalysatoren

- 15 Reaktionsaufbau und Detektion

Ein beheizbarer Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 10 mm wurde jeweils mit 40 ml einer der zuvor beschriebenen Katalysatoren gefüllt und im geraden Durchgang betrieben. Das Austrittsgas wurde einem Gaschromatographen zugeführt. Für den Nachweis von organischen Kohlenstoffverbindungen besitzt der GC einen Flamm-Ionisations-Detektor und zur selektiven Schwefel-Detektion einen Flamm-Photometrischen-Detektor.

- 25 Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der Schwefelkomponente(n), wurde der Katalysator ausgebaut und der Gehalt an Schwefel mittels Standardverfahren bestimmt (z.B. nach Ehrenberger: „Quantitative Organische Elementaranalyse“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite 242 ff).

- 30 Anwendungsbeispiel 8

Die Katalysatoren 13 bis 33 wurden in dem zuvor beschriebenen Reaktionsaufbau einem Methanstrom ausgesetzt, der 15 ppm Tetrahydrothiophen (THT) enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 7000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald das Austrittsgas mehr als 100 ppb Schwefel enthielt. In Tabelle A sind die Ergebnisse zusammengefasst.

## Anwendungsbeispiel 9

Die Katalysatoren 13 bis 33 wurden in dem zuvor beschriebenen Reaktionsaufbau einem Gasstrom, besteht aus 60 Vol.-% Methan und 40 % Propan, ausgesetzt, der

- 5 15 ppm Tetrahydrothiophen (THT) und zusätzlich 2.000 ppm Toluol enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen an Katalysator betrug 7.000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde abgebrochen, sobald das Austrittsgas mehr als 100 ppb Schwefel enthielt. In Tabelle C sind die Ergebnisse zusammengefasst.

10

Tabelle C

|                | Anwendungsbeispiel 8<br>[g THT / l <sub>Kat</sub> ] | Anwendungsbeispiel 9<br>[g THT / l <sub>Kat</sub> ] |
|----------------|---|---|
| Katalysator 13 | 16,1  | 15,8  |
| Katalysator 14 | 25,3  | 24,7  |
| Katalysator 15 | 17,4  | 17,0  |
| Katalysator 16 | 19,0  | 18,2  |
| Katalysator 17 | 18,4  | 18,5  |
| Katalysator 18 | 14,6  | 14,4  |
| Katalysator 19 | 23,2  | 23,0  |
| Katalysator 20 | 20,8  | 21,0  |
| Katalysator 21 | 19,1  | 18,6  |
| Katalysator 22 | 17,5  | 17,3  |
| Katalysator 23 | 21,0  | 20,7  |
| Katalysator 24 | 22,6  | 21,6  |
| Katalysator 25 | 21,2  | 20,6  |
| Katalysator 26 | 22,9  | 22,1  |
| Katalysator 27 | 20,4  | 19,8  |
| Katalysator 28 | 17,0  | 17,0  |
| Katalysator 29 | 10,2  | 10,2  |
| Katalysator 30 | 13,9  | 13,5  |
| Katalysator 31 | 20,7  | 20,7  |
| Katalysator 32 | 20,3  | 20,5  |
| Katalysator 33 | 21,9  | 22,0  |

## Anwendungsbeispiel 10

- Die Katalysatoren 13 bis 33 wurden in dem zuvor beschriebenen Reaktionsaufbau  
einem Gasstrom, bestehend aus Erdgas (das im vorliegenden Fall im Wesentlichen  
5 9,27 Vol.-% Stickstoff, 1,64 Vol.-% Kohlendioxid, 84,5 Vol.-% Methan, 3,46 Vol.-%  
Ethan, 0,579 Vol.-% Propan und ca. 12000 ppm sonstige C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Kohlenwasser-  
stoffe enthält), ausgesetzt, das 15 ppm tert-butyl-Mercaptan und 15 ppm Tetra-  
hydrothiophen enthielt. Die Gasbelastung, also das Volumen an Gas je Volumen  
an Katalysator betrug 7000 h<sup>-1</sup>, die Reaktionstemperatur 25°C. Der Versuch wurde  
10 abgebrochen, sobald das Austrittsgas mehr als 200 ppb Schwefel enthielt. In Tabelle D  
sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle D

| Aufnahme an schwefelhaltigen Verbindungen <sup>15</sup><br>[g / Liter Katalysator] |      |
|--|------|
| Katalysator 13   | 16,3 |
| Katalysator 14   | 25,5 |
| Katalysator 15   | 17,0 |
| Katalysator 16   | 18,3 |
| Katalysator 17   | 17,9 |
| Katalysator 18   | 14,0 |
| Katalysator 19   | 21,7 |
| Katalysator 20   | 19,9 |
| Katalysator 21   | 17,0 |
| Katalysator 22   | 17,2 |
| Katalysator 23   | 20,2 |
| Katalysator 24   | 18,4 |
| Katalysator 25   | 19,5 |
| Katalysator 26   | 22,1 |
| Katalysator 27   | 19,9 |
| Katalysator 28   | 16,8 |
| Katalysator 29   | 10,1 |
| Katalysator 30   | 13,6 |
| Katalysator 31   | 20,8 |
| Katalysator 32   | 18,4 |
| Katalysator 33   | 22,2 |

**Vergleichsbeispiel 8**

Analog Anwendungsbeispiel 10 wurde kommerzielle Aktivkohle (C38/4®, Artikel 2722 der Firma CarboTech, Essen) untersucht. Die THT-Adsorptionskapazität dieser

- 5 Aktivkohle betrug 6,5 g THT pro Liter Aktivkohle.

**Vergleichsbeispiel 9**

Analog Anwendungsbeispiel 10 wurde kommerzielle Aktivkohle (Norit® RB4 der

- 10 Firma Norit; mit 0,13 ml/g Porenvolumen; 1292 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht. Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,5 g THT pro Liter Aktivkohle.

**Vergleichsbeispiel 10**

Analog Anwendungsbeispiel 10 wurde kommerzielle Aktivkohle (Desorex® K der Firma Lurgi; mit 0,55 ml/g Porenvolumen; 1494 m<sup>2</sup>/g Oberfläche) als 1 bis 2 mm Splitt untersucht. Die THT-Adsorptionskapazität dieser Aktivkohle betrug 0,6 g THT pro Liter Aktivkohle.

- 20 Beispiele zur Anwendung der Katalysatoren

**Reaktionsaufbau und Detektion**

- 25 Ein beheizbarer Rohrreaktor mit einem Durchmesser von 30 mm wurde jeweils mit insgesamt 280 ml von zwei der zuvor beschriebenen Katalysatoren gefüllt und im geraden Durchgang betrieben. Das Austrittsgas wurde einem Gaschromatographen zugeführt. Für den Nachweis von organischen Kohlenstoffverbindungen besitzt der GC einen Flamm-Ionisations-Detektor und zur selektiven Schwefel-Detektion einen Flamm-Photometrischen-Detektor.

- 30 Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der Schwefelkomponente(n), wurde der Katalysator ausgebaut und der Gehalt an Schwefel mittels Standardverfahren bestimmt (z.B. nach Ehrenberger: „Quantitative Organische Elementaranalyse“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite 242 ff).

## Anwendungsbeispiele

## Anwendungsbeispiel 11

## Homogene Mischung gleicher Volumenteile von Kupfer- und Molybdänkatalysator

5

Es wurden eine homogene Mischungen gleicher Volumenteile von einem Kupferkatalysator und einem Molybdänkatalysator eingesetzt. Dem Erdgas der folgenden Zusammensetzung:

|    |   |                    |
|----|---|--------------------|
| 10 | Stickstoff                                  | 9,27 %             |
|    | Kohlendioxid                                | 1,64 %             |
|    | Methan                                      | 84,5 %             |
|    | Ethan                                       | 3,46 %             |
|    | Propan                                      | 0,579 %            |
| 15 | sonstige C <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> KWs | ca. 12000 Vol.-ppm |

wurden 20 Vol.-ppm H<sub>2</sub>S, 17 Vol.-ppm COS und 10 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen zugesetzt. In allen Versuchen brach zuerst Tetrahydrothiophen (THT) durch das Katalysatorbett durch. Die Durchtrittszeiten bis zum Durchbruch von THT sind in  
20 Tabelle E wiedergegeben:

Tabelle E

| Mischung                        | Durchbruchszeit für THT [h] |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Katalysator 1 + Katalysator 13  | 152                         |
| Katalysator 2 + Katalysator 14  | 167                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 13  | 130                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 14  | 122                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 17  | 124                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 25  | 106                         |
| Katalysator 11 + Katalysator 25 | 169                         |

**Anwendungsbeispiel 12****Zwei getrennte Schüttungen: Kupferkatalysator vor Molybdänkatalysator**

Es wurden Schüttungen aus je einem Kupfer- und einem Molybdänkatalysator einge-

5 setzt, wobei von beiden Katalysatoren die gleichen Volumina zum Einsatz kommen.

Am Beginn der Schüttung (Reaktoreingang) befand sich der Kupferkatalysator; am Ende des Reaktors der Molybdänkatalysator. Dem Erdgas wurden 20 Vol.-ppm H<sub>2</sub>S, 5 Vol.-ppm COS und 10 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen zugesetzt. Die Versuchsdurch-

führung erfolgte analog Anwendungsbeispiel 11. In allen Versuchen brach zuerst

10 Tetrahydrothiophen (THT) durch das Katalysatorbett durch. Die Durchtrittszeiten bis zum Durchbruch von THT sind in Tabelle F wiedergegeben:

**Tabelle F**

| Schüttung                       | Durchbruchszeit für THT [h] |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Katalysator 1 + Katalysator 13  | 183                         |
| Katalysator 2 + Katalysator 14  | 320                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 13  | 180                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 14  | 325                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 17  | 268                         |
| Katalysator 4 + Katalysator 25  | 274                         |
| Katalysator 11 + Katalysator 25 | 246                         |

15

**Anwendungsbeispiel 13****Zwei getrennte Schüttungen: Molybdänkatalysator vor Kupferkatalysator**

Es wurden Schüttungen aus je einem Kupfer- und einem Molybdänkatalysator

20 eingesetzt, wobei von beiden Katalysatoren die gleichen Volumina zum Einsatz kamen.

Am Beginn der Schüttung (Reaktoreingang) befand sich der Molybdänkatalysator; am

Ende des Reaktors der Kupferkatalysator. Dem Erdgas wurden 20 Vol.-ppm H<sub>2</sub>S,

5 Vol.-ppm COS und 10 Vol.-ppm Tetrahydrothiophen zugesetzt. Die Versuchsdurch-

führung erfolgte analog Anwendungsbeispiel 11. In allen Versuchen brach zuerst

25 Tetrahydrothiophen (THT) durch das Katalysatorbett durch. Die Durchtrittszeiten bis zum Durchbruch von THT sind in Tabelle G wiedergegeben:

Tabelle G

| Schüttung                       | Durchbruchszeit für THT in Stunden |
|---------------------------------|------------------------------------|
| Katalysator 13 + Katalysator 1  | 141                                |
| Katalysator 14 + Katalysator 2  | 121                                |
| Katalysator 13 + Katalysator 4  | 115                                |
| Katalysator 14 + Katalysator 4  | 111                                |
| Katalysator 17 + Katalysator 4  | 116                                |
| Katalysator 25 + Katalysator 4  | 100                                |
| Katalysator 25 + Katalysator 11 | 168                                |

## Katalysator 34

5 Zusammensetzung: 10 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 90 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

480 g sprühgetrocknetes Aluminiumoxid (Pural® SB, der Firma SASOL, Litergewicht: 951 g/Liter; Glühverlust 24,9 Gew.-%) und 49 g Ammoniumheptamolybdat (der Firma Riedel de Haen) wurden gemischt, mit 85 ml verdünnter (85 %iger) Ameisensäure

10 verknnetet, bei einem Vordruck von 100 bar über eine Strangpresse zu 3 mm Strängen verformt, 4 h bei 200°C getrocknet und anschließend 2 h bei 750°C calciniert. Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 212 m<sup>2</sup>/g, ein Litergewicht von 723 g/Liter und ein Porenvolumen von 0,44 ml/g.

## 15 Katalysator 35

Zusammensetzung: 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 85 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

451 g des Aluminiumoxids aus Katalysator 34 und 76 g Ammoniumheptamolybdat wurden gemischt, mit 65 ml verdünnter (85 %iger) Ameisensäure verknnetet, bei einem Vordruck von 90 bar über eine Strangpresse zu 3 mm Strängen verformt, 4 h bei 200°C getrocknet und anschließend 3 h bei 550°C calciniert. Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 289 m<sup>2</sup>/g, ein Litergewicht von 884 g/Liter und ein Porenvolumen von 0,40 ml/g.

## 25 Katalysator 36

Zusammensetzung: 20 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 80 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

427 g des Aluminiumoxids aus Katalysator 34 und 98 g Ammoniumheptamolybdat wurden gemischt, mit 50 ml verdünnter (85 %iger) Ameisensäure verknnetet, bei einem Vordruck von 100 bar über eine Strangpresse zu 3 mm Strängen verformt, 4 h bei 200°C getrocknet und anschließend 2 h bei 750°C calciniert. Der Katalysator hatte eine

BET-Oberfläche von 294 m<sup>2</sup>/g, ein Litergewicht von 823 g/Liter und ein Porenvolumen von 0,42 ml/g.

Katalysator 37

- 5 Zusammensetzung: 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> auf Aluminiumoxid mit 50 Gew.-% Coriderit.

In einem Trockenmischer wurden 230 g Aluminiumoxid (Pural® SB der Firma SASOL), 95 g Ammoniumheptamolybdat und 310 g Cordierit (Mg-Al-Si-Mischoxid mit 20 Gew.-% Glühverlust) vermischt, mit 30 ml verdünnter (85 %iger) Ameisensäure verknetet, in 10 einer Kolbenpresse bei 130 bar zu 3 mm Strängen verformt, 4 h bei 200°C getrocknet und anschließend 2 h bei 750°C calciniert. Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 42 m<sup>2</sup>/g und ein Litergewicht von 1027 g/Liter.

Katalysator 38

- 15 Zusammensetzung: 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 85 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

600 g Aluminiumoxid-Sprühpulver (Pural® SB der Firma SASOL) wurden mit 440 ml Wasser und 18 ml verdünnter (85 %iger) Ameisensäure verknetet, in einer Kolbenpresse bei 95 bar zu Strängen mit 3 mm Durchmesser verformt, 4 h bei 200°C 20 getrocknet und 2 h bei 750°C calciniert.

Diese Stränge wurden mit einer 15,5 gew.-%igen Lösung aus Ammoniumhepta-molybdat getränkt, so dass zuletzt ein Mo-Anteil von 15 Gew.-% resultiert (berechnet als MoO<sub>3</sub>). Der Katalysator wurde 4 h bei 200°C getrocknet und anschließend 2 h bei 25 550°C calciniert. Der Strangkatalysator hatte eine BET-Oberfläche von 143 m<sup>2</sup>/g, eine Wasseraufnahme von 0,35 ml/g und ein Litergewicht von 1028 g/Liter.

Katalysator 39

- 30 Zusammensetzung: 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 85 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 38 jedoch wurden die Aluminiumoxid-stränge 2 h bei 1050°C calciniert. Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 87 m<sup>2</sup>/g, eine Wasseraufnahme von 0,25 ml/g und ein Litergewicht von 1038 g/Liter.

35 Katalysator 40

- Zusammensetzung: 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 85 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

600 g eines Aluminiumoxid-Strangträger (der Firma BASF) mit 3 mm Durchmesser (Porenvolumen von 0,65 ml/g, BET-Oberfläche von 223 m<sup>2</sup>/g, Rüttelgewicht von 40 649 g/l) wurden 2 h bei 750°C calciniert, anschließend mit einer 15,5 gew.-%igen

Lösung von Ammoniumheptamolybdat getränkt und anschließend 16 h bei 120°C getrocknet und bei 550°C für 3 Stunden calciniert. Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>/g, ein Litergewicht von 750 g und ein Porenvolumen von 0,5 ml/g.

5

**Katalysator 41**

Zusammensetzung: 15 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 85 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Die Herstellung erfolgte analog Katalysator 40, jedoch wurde der Aluminiumoxidträger  
10 2 h bei 1050°C calciniert. Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 77 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen von 0,39 ml/g und ein Litergewicht von 750 g/Liter.

**Beispiel 42**

Herstellung eines Cu-Zn-Al-Mo-Katalysators der Zusammensetzung 37 % CuO, 32 % ZnO, 17 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 14 % MoO<sub>3</sub>

- 495 g des Katalysators 19 wurden mit einer 15,5 gew.-%igen Lösung von Ammoniumheptamolybdat getränkt, 4 h bei 200°C getrocknet und 3 h bei 550°C calciniert. Der Katalysator hatte eine Wasseraufnahme von 0,24 ml/g, eine BET-Oberfläche von  
20 38 m<sup>2</sup>/g und ein Litergewicht von 1248 g/Liter.

**Beispiel 43**

Herstellung eines Fe-Cu-Al-Katalysators mit 12,5 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 75 Gew.-% CuO und 12,5 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 25 Eine Lösung aus 260 g Eisen(II)nitrat Nonahydrat, 387 g Aluminiumnitrat Nonahydrat und 239 g Kupfernitrat in 2,5 Liter Wasser wurde unter Rühren bei 70°C und einem pH-Wert von 11 mit einer Lösung aus 1000 g Natronlauge in 2 Litern Wasser vermischt, das Fällprodukt mit 50 Liter Wasser gewaschen, 4 h bei 200°C getrocknet, 2 h bei 500°C kalziniert, mit 3 Gew.-% Grafit versetzt und zu 4,75 x 3 mm Tabletten verpresst.  
30 Die Tabletten hatten eine Seitendruckfestigkeit von 36 N/Tablette, eine BET-Oberfläche von 115 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,24 ml/g.

**Beispiel 44**

- 35 Herstellung eines Al-Ni-Katalysators mit 75 Gew.-% NiO.

- Eine Lösung aus 775 g Aluminiumnitrat Nonahydrat und 729 g Nickelnitrat in 2,5 Liter Wasser wurde unter Rühren bei 70°C und einem pH-Wert von 11 mit einer Lösung aus 1000 g Natronlauge in 2 Litern Wasser vermischt, das Fällprodukt mit 50 Liter Wasser gewaschen, 4 h bei 200°C 4 h getrocknet, 2 h bei 500°C calciniert, mit 3 Gew.-% Grafit

vermischt und zu Tabletten 4,75 x 2 mm verpresst. Die Tabletten hatten eine Seiten- druckfestigkeit von 41 N/Tablette, eine BET-Oberfläche von 142 m<sup>2</sup>/g und ein Poren- volumen von 0,23 ml/g.

5 Beispiel 45

Herstellung eines Ni-Fe-Katalysators mit 20 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Eine Lösung aus 417 g Eisen(III)nitrat Nonahydrat in 1,5 Liter Wasser und 1750 g einer wässrigen Lösung von Nickelnitrat mit einem Ni-Gehalt von 13,5 Gew.-% wurde unter

10 Rühren bei 70°C und einem pH-Wert von 11 mit einer Lösung aus 1000 g Natronlauge in 2 Litern Wasser vermischt, das Fällprodukt mit 50 Liter Wasser gewaschen, 4 h bei 200°C getrocknet, 2 h bei 500°C calciniert, mit 3 Gew.-% Grafit vermischt und zu 4,75 x 2 mm Tabletten verpresst. Die Tabletten hatten eine Seitendruckfestigkeit von 43 N/Tablette, eine BET-Oberfläche von 142 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolume von 0,23 ml/g.

15 Vergleichsbeispiel 11

Herstellung eines Ag-dotierten Na-Y-Zeolithen

20 250 g eines Na-Y-Zeolithen (CBV® 100 der Firma Zeolyst Int. mit einem Si/Al- Verhältnis von 5,1) wurden unter Rühren mit 2,5 l einer 0,5 molaren Lösung von Silbernitrat (424,6 g) versetzt, 4 h auf 80°C erhitzt, das Fällprodukt abfiltriert, einmal mit 500 ml Wasser gewaschen, 2 h bei 120°C getrocknet, 4 h bei 500°C calciniert (Auf- heizrate: 1°C/min), nochmals mit 2,5 l einer 0,5 molaren Silbernitratlösung 4h auf 80°C 25 erhitzt, abfiltriert, mit 500 ml Wasser, über Nacht bei 120°C getrocknet. Man erhielt 372 g des Zeoliths.

30 Vergleichsbeispiel 12

Na-Austausch des Ag-H-Y-Zeolithen

35 372 g des Zeoliths aus Vergleichsbeispiel 11 wurden unter Rühren mit 1860 ml einer 10 %igen Ammoniumnitratlösung versetzt, 4 h bei 80°C erhitzt, das Fällprodukt abfiltriert, nochmals mit einer frischen 10 %igen Ammoniumnitratlösung (1,860 l) versetzt, 4 h auf 80°C erhitzt, das Fällprodukt abfiltriert, 2 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, 2 h bei 120°C getrocknet und 5 h bei 450°C calciniert (Aufheizrate: 1°C/ min). Man erhielt 150 g des Zeoliths.

## Vergleichsbeispiel 13

## Herstellung eines Cu-H-Y-Zeolithen

250 g des Na-Y-Zeolithen (CBV® 100 der Firma Zeolyst Int. mit einem Si/Al-Verhältnis

5 von 5,1) wurden unter Rühren mit einer 0,5 molaren Lösung von Kupfernitrat (290 g) versetzt, 4 h auf 80°C erhitzt, das Fällprodukt abfiltriert, einmal mit 500 ml Wasser gewaschen, 2 h bei 120°C getrocknet, 4 h bei 500°C calciniert (Aufheizrate: 1°C/min), nochmals mit 2,5 l einer 0,5 molaren Lösung Kupfernitrat 4h auf 80°C erhitzt, abfiltriert, mit 500 ml Wasser gewaschen, über Nacht bei 120°C getrocknet. Man erhielt 253 g

10 des Zeoliths.

253 g des Zeoliths wurden mit 1200 ml einer 10%-igen Ammoniumnitratlösung 4 h auf

80°C erhitzt, das Fällprodukt abfiltriert, nochmals mit einer frischen 10% Ammoniumnitratlösung (1,2 l) versetzt, 4 h auf 80°C erhitzt, das Fällprodukt abfiltriert, 2 mal mit

15 500 ml Wasser gewaschen, 2 h bei 120°C getrocknet, 5 h bei 450°C calciniert (Aufheizrate: 1°C/ min). Man erhielt 100,2 g des Zeoliths.

## Vergleichsbeispiel 14

20 Cu-dotierte Aktivkohle Typ G-32 J (der Firma Süd Chemie). Die Aktivkohle hatte einen Kupfer-Gehalt von 4,5 Gew.-%, eine Oberfläche von 1120 m<sup>2</sup>/g und ein Schüttgewicht von ca. 550 g/Liter.

## Versuchsdurchführung

25

Alle Katalysatoren bzw. Adsorber wurden als Splitt der Fraktion 1- 2 mm untersucht. Lediglich 1,5 mm Stränge und 1,5 mm Tabletten wurden direkt als solche eingesetzt. Als Reaktor diente ein beheizbares Edelstahlrohr, das von oben nach unten durchströmt wurde. Pro Versuch wurden 40 ml Katalysator eingesetzt.

30

Ein kommerziell verfügbares Erdgas (der Firma Linde) wurde verwendet. Dieses hatte die folgende Zusammensetzung: 84,5 Vol.-% Methan, 3,5 Vol.-% Ethan, 0,6 Vol.-% Propan, 1000 Vol.-ppm Butane, ca. 1200 Vol.-ppm höhere Kohlenwasserstoffe > C<sub>4</sub>-KW; davon 100 ppm Benzol; 9,3 Vol.-% Stickstoff und 1,7 Vol.-% Kohlendioxid.

35

Das Gas wurde mit einem Volumenstrom von 240 Litern je Stunde über den Katalysator geleitet (Raum-Zeit-Geschwindigkeit von 6000 je Stunde). Alle Messungen erfolgten bei Standarddruck und Raumtemperatur. Auf eine Vorbehandlung der Katalysatoren /z.B. Reduktion) wurde verzichtet.

40

Zur Analytik des Gases nach Reaktor wurde ein kommerzieller Gaschromatograph eingesetzt, welcher über eine Zwei-Säulenschaltung und zwei Detektoren verfügte. Der erste Detektor, ein Flamm-Ionisations-Detektor (FID) diente zum Nachweis der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Erdgas, insbesondere von Benzol. Der zweite

- 5 Detektor, ein Flamm-Photometrischer Detektor (FPD) war sensitiv für Schwefelverbindungen und erlaubte den Nachweis derartiger Verbindungen bis zu einer praktischen Nachweisgrenze von 40 ppb.

Nach Beendigung des Versuchs, d.h. nach Durchbruch der jeweils ersten Schwefel-

- 10 komponente (Nachweisgrenze ca. 40 ppb) wurde der Katalysator ausgebaut und mittels Standard-Verfahren (z.B. nach Ehrenberger; "Quantitative Organische Elementaranalyse", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, Seite 242 ff.) der Gehalt an Schwefel bestimmt. Diese Ergebnisse waren mit einer Genauigkeit von +/- 5 % in allen Fällen identisch mit den über den Durchbruch der schwefelhaltigen Komponente

15 während der Messung ermittelten Ergebnisse.

Als Modellsubstanz für organische Schwefelverbindungen wurde Tetrahydrothiophen (THT) gewählt, da bekannt ist, dass sich zyklische Schwefelverbindungen im Gegensatz zu endständigen Schwefelverbindungen nur sehr schwer mittels Adsorption

20 entfernen lassen.

Versuche zur Adsorption anorganischer Schwefelverbindungen wurden mit COS und H<sub>2</sub>S als Modellsubstanzen durchgeführt.

## Versuchsreihe 1: Adsorption von organischen Schwefelverbindungen am Beispiel THT

Zur Messung der Adsorption von THT wurde dem Erdgas über einen Sättiger ein mittlerer THT-Gehalt von 15 Vol.-ppm aufgeprägt. Für die aufgeführten Katalysatoren 5 ergaben sich die nachfolgend genannten Adsorptionskapazitäten für THT (in g THT / Liter Katalysator) sowie für Benzol (in Gew.-%).

| Katalysator | THT-Adsorption<br>[g THT / Liter Katalysator] | Benzol-Adsorption<br>[Gew.-%] |
|-------------|---|-------------------------------|
| 21          | 17,4  | 0,03                          |
| 19          | 14,7  | 0,02                          |
| 25          | 29,0  | 0,01                          |
| 24          | 11,9  | 0,05                          |
| 34          | 12,4  | 0,08                          |
| 35          | 26,7  | 0,10                          |
| 36          | 13,4  | 0,03                          |
| 37          | 20,0  | 0,07                          |
| 38          | 26,2  | 0,11                          |
| 39          | 15,4  | 0,06                          |
| 40          | 15,7  | 0,10                          |
| 41          | 11,0  | 0,03                          |
| 2           | 9,1   | 0,03                          |
| 42          | 5,1   | 0,01                          |
| 43          | 12,4  | 0,03                          |
| 44          | 11,0  | 0,02                          |
| 45          | 14,8  | 0,04                          |

10 Nachfolgend die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele:

| Katalysator           | THT-Adsorption<br>[g THT / Liter Katalysator] | Benzol-Adsorption<br>[Gew.-%] |
|-----------------------|---|-------------------------------|
| Vergleichsbeispiel 11 | 34,0  | 2,3                           |
| Vergleichsbeispiel 12 | 16,1  | 2,1                           |
| Vergleichsbeispiel 13 | 13,2  | 2,1                           |
| Vergleichsbeispiel 14 | 15,9  | 1,7                           |
| Vergleichsbeispiel 6  | 13,5  | 1,8                           |
| Vergleichsbeispiel 7  | 14,2  | 2,0                           |

Die Katalysatoren der Vergleichsbeispiele zeigen eine um den Faktor 50 erhöhte Adsorption von Benzol.

- Nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einiger erfindungsgemäßer Katalysatoren
- 5 mit den Vergleichsbeispielen 6, 7 und 11 bis 14. Dem zu entschwefelnden Erdgas wurden je 15 Vol.-ppm COS und H<sub>2</sub>S zudosiert. Die Bestimmung der Adsorptionskapazität für COS und H<sub>2</sub>S erfolgte über eine Schwefelbestimmung der Katalysatoren nach Versuchsende. Bei allen Messungen trat COS zuerst durch das Katalysatorbett durch.

| Katalysator           | Schwefel aus COS / H <sub>2</sub> S<br>[Gew.-% S] | Benzol-Adsorption<br>[Gew.-%] |
|-----------------------|---|-------------------------------|
| 2                     | 7,0   | 0,04                          |
| 42                    | 6,5   | 0,01                          |
| Vergleichsbeispiel 11 | 2,2   | 2,2                           |
| Vergleichsbeispiel 12 | 1,1   | 2,2                           |
| Vergleichsbeispiel 13 | 0,8   | 2,3                           |
| Vergleichsbeispiel 14 | 0,5   | 1,8                           |
| Vergleichsbeispiel 6  | 0,2   | 1,9                           |
| Vergleichsbeispiel 7  | 0,3   | 2,2                           |

10

Es zeigte sich, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren auch für die Entfernung von anorganischen Schwefelverbindungen aus Erdgas eingesetzt werden können. Es können hohe Beladungen an Schwefel erzielt werden. Gleichzeitig bleibt die Co-Adsorption von Benzol gering.

**Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen**

**Zusammenfassung**

**5**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, indem man Katalysatoren, ausgenommen Aktivkohlen und Zeolithe, die Kupfer, Silber, Zink, Molybdän, Eisen, Cobalt, Nickel oder deren Gemische enthalten, bei Temperaturen von (-50) bis 150°C und einem Druck

**10** von 0,1 bis 10 bar einsetzt.